

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).

Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 00:03:42 JST 02/02/2006

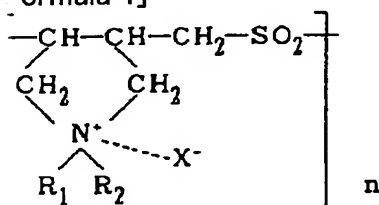
Dictionary: Last updated 01/27/2006 / Priority:

CLAIMS

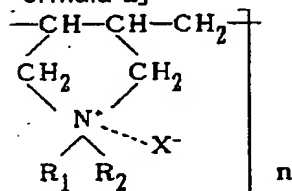
Claim(s)]

Claim 1] The corrosion depressant for acid washing of the metal characterized by consisting of the polyamine compound shown by \*\* 1 and/or \*\* 2.

Formula 1]



Formula 2]



BEST AVAILABLE COPY

R1 and R2 are bases which are mutually the same or different, it is the basis chosen from the group which consists of hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a high draw OKISHI ethyl group, a benzyl group, and a dodecylbenzyl machine, and X shows Cl, Br, I, F, or HSO4.

Claim 2] The corrosion depressant for acid washing of a metal according to claim 1 characterized by for said R1 and R2 being hydrogen, and X being Cl. [ both ]

Claim 3] The cleaning fluid constituent which contains 0.1-50000mg of polyamine compound according to claim 1 or 2 to acid liquid 1L, and is characterized by things.

Claim 4] The washing method of the metal characterized by washing by spraying a cleaning fluid constituent according to claim 3 on a surface of metal, or immersing a surface of metal with this cleaning fluid constituent.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

0001]

Field of the Invention] This invention should receive chloride, sulfuric acid, and organic acid cleaning fluid especially about the corrosion depressant for acid washing of the metal added to the acid cleaning fluid used in order to remove the scale and rust of a surface of metal. It is related with the acid washing method using the acid cleaning fluid constituent which added the effective corrosion depressant and this corrosion depressant, and also the acid cleaning fluid constituent concerned.

0002] Furthermore, this invention relates to the washing method of the metal using the cleaning fluid constituent and this which use it for the continuation acid washing process by the chloride of the hot-rolled steel product in a steel production process, and contain an effective corrosion depressant and it.

0003]

Description of the Prior Art] In order to remove conventionally oxide coats, such as a scale generated to a surface of metal at the time of the rust adhering to metal, or hot-rolling, Or in order to remove the scale generated to a heat exchanger or \*\*\*\*\* for paper manufacture again, chelating agents, such as organic acid, such as inorganic acid, such as chloride and sulfuric acid, oxalic acid, and citrate, or ethylenediaminetetraacetic

cid, are used.

[0004] However, in a cleaning fluid independent, since not only removal of rust, a hot-rolling scale, a calcium scale, etc., etc. but the corrosion of metal foundation is produced, it is necessary to use a corrosion depressant together.

[0005] various corrosion depressants are used for this purpose -- diethylurea and a jib -- thiourea derivatives, such as CHIRUCHIO urea, an organic sulfur compound called benzothia ZORU, the 1st class, the 2nd class, tertiary amine, etc. are well-known. Moreover, JP,61-37988,A is indicating the additive agent having contained quaternary ammonium salt.

[0006] On the other hand, it is common to use chloride as acid cleaning fluid in the continuation acid washing process of the steel plate in a steel production process, and set in this process. There is a demand that there is little corrosion of \*\*\*\*\* and acid washing speed is large, and it is required that the fall of a fine sight, like the color tone of steel plate natural complexion becomes black should not be caused. Therefore, the corrosion depressant added to the acid cleaning fluid which was suitable from a viewpoint of the fine sight of process rationalization and steel plate natural complexion is called for.

[0007]

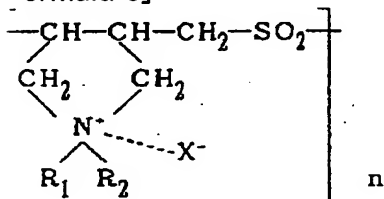
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is as follows. Be made in view of said problem and improve acid washing speed in the acid washing process of a steel plate especially. Things. Offer the washing method of the corrosion depressant which controls the corrosion of steel plate foundation effectively, and does not spoil the fine sight of foundation, the cleaning fluid constituent containing it, and the metal using it.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is the corrosion depressant for acid washing of the metal characterized by consisting of the polyamine compound shown by \*\* 3 and/or \*\* 4.

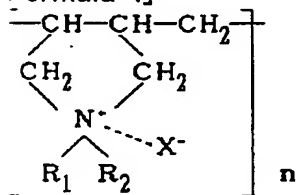
[0009]

Formula 3]



[0010]

Formula 4]



BEST AVAILABLE COPY

[0011] R1 and R2 are bases which are mutually the same or different, it is the basis chosen from the group which consists of hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a high draw OKISHI ethyl group, a benzyl group, and a dodecylbenzyl machine, and X shows Cl, Br, I, F, or HSO4.

[0012] The corrosion depressant for acid washing of the metal according to this invention is polyamine compound shown by \*\* 3 and/or \*\* 4. Although the corrosion inhibition mechanism of the corrosion depressant of this invention has not fully been solved yet, it sticks to the part of both the anode formed in the metal foundation surface in cleaning fluid, and a cathode, and it is thought that it is because a protective film is uniformly formed in the whole metal foundation surface.

[0013] Moreover, said R1 and R2 are hydrogen, and both this inventions are characterized by X being Cl.

[0014] If this invention is followed, both R1 and R2 will be hydrogen, and X will be Cl. Especially this thing is excellent in the corrosion control effect, and desirable.

[0015] Moreover, this invention contains 0.1-50000mg of polyamine compound according to claim 1 or 2 to acid liquid 1L, and it is the cleaning fluid constituent characterized by things.

[0016] If this invention is followed, by adding preferably 0.1-50000mg of polyamine compound [ 1-1000mg of ] shown by \*\* 3 and/or \*\* 4 to the solution 1L of inorganic acid, organic acid, or a chelating agent, the corrosion of metal foundation can be controlled effectively and can be washed.

[0017] As target inorganic acid, they are one or more sorts of chloride, sulfuric acid, phosphoric acid, sulfamic acid, fluoric acid, or nitric acid. As organic acid, it is one or more sorts of formic acid, acetic acid, oxalic acid,

nitrate, tartaric acid, malic acid, hydroxyacetic acid, or gluconic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid (alkaline metal salt and ammonium salt are included) etc. can be mentioned as a chelating agent.

[0018] Even if the amount of addition of a corrosion depressant does not have the corrosion control effect and adds more than 50000mg (50g) at 0.1mg or less to cleaning fluid 1L, the corrosion control effect does not increase.

[0019] You may add in pickling liquid when using it, and it adds in pickling liquid beforehand and the corrosion depressant of this invention is used as a cleaning fluid constituent, it dilutes remaining as it is or this with water, and it is used for it. Furthermore, you may mix with the corrosion depressant of this invention beforehand, and the surface-active agent and solvent which may use a surface-active agent and a solvent in order to improve mixture with cleaning fluid, for this reason are used may be separately added to a detergent.

[0020] Moreover, the corrosion depressant of this invention may be used together with other corrosion depressants, you may mix with the corrosion depressant of this invention beforehand, and a corrosion depressant besides these may be separately added to a detergent.

[0021] As an example of other corrosion depressants used together, bird ethylene TETORAMIN, Tetra-ethylene pentamine, pentaethylenhexamine, hexamethylene tetramine, A 2-pro \*\*\*\*- 1-oar, a 1-hexyne 3-oar, a 4-ethyl -\*\*\*\*\*- 3-oar, All [ 1-BUCHINJI ], a 3-\*\*\*\*\*- 1-Penn \*\*\*\*- 3-oar, a 3-\*\*\*\*\*- 1-\*\*\*\*\*- 3-oar, 2, 5-\*\*\*\*\*- 3-hexyne 2, 5-JIORU, thiourea, CHIOSEMIKARUBAJIDO, Phenylthio urea, trill thiourea, N-MECHIRUCHIO urea, JIMECHIRUCHIO urea, JIECHIRUCHIO urea and a jib — CHIRUCHIO urea, tetramethyl thiourea, and MECHIRU iso thiourea — BENJIRU iso thiourea, JIISO pro pill thiourea, ethylene thiourea, MERUKAPUTO benzothia ZORU, 2, 5-dimercapto 1, 3, 4-thiadiazole, 2-MERUKAPUTOBEZOCHIAZORU, 2-CHIOSHIANOMECHIRUCHIO benzothia ZORU, 3-(2-benzothia JIRUCHIO) propionic acid, acetic acid (2-benzothia JIRUCHIO), 2-MERUKAPUTO imidazoline ethylene thiourea, iso butyl mercaptan, butyl mercaptan, OKUCHIRU mercaptan, MERUKAPUTO benzothiazyl SURUFIDO, Tetramethylthiurammonosulfide, tetramethylthiuramdisulfide, JIBENJIRUSURUFOKISHIDO, 1-hydroxy 1-ethyl 2-stearyl imidazolium ETOSARU -et, 1-\*\*\*\*\*- 2-\*\*\*\*\*- 3-BENJIRU imidazolium chloride, 1-benzoroux 2-phenyl imidazolium chloride, 2-Ung \*\*\*\*\*- 1-hydroxyethyl 1-BENJIRU imidazolium salt, 2-red-throated loon ethyl 1-hydroxyethyl 1-BENJIRU imidazolium salt, 1, the 8-screw (1-hydroxyethyl 1-BENJIRU imidazolium salt) 2, 2' OKUTAN, 2-JNDESHIRUGURIOKISARIJUMU ethyl sulfate, ARUKIRU pyridinium chloride, ARUKIRUPIKORINIUMU chloride, an ARUKIRU pyridinium star's picture, An ARUKIRUPIKORINIUMU star's picture, ARUKIRU pyridinium iodide, ARUKIRUPIKORINIUMU iodide, N -(p-chloro BENJIRU)- Pyridinium chloride, N -(p-chloro BENJIRU)- Pico RINIUMU chloride, lauryl quinolinium chloride, ARUKIRU iso quinolinium chloride, an ARUKIRU iso quinolinium star's picture, BENJIRU pyridinium chloride, N-hydroxyethyl pico RINIUMU chloride, benzoRUPIKORINIUMU chloride, N-hydroxyethyl pyridinium chloride, N-hydroxyethyl pico RINIUMU chloride, N -(p-Rowley Reuben Jill)- Pyridinium chloride, N -(p-Rowley Reuben Jill)- Pico RINIUMU chloride, N-carboxymethyl pyridinium chloride, N-carboxymethyl pico RINIUMU chloride, N-KABAMOIRU ethyl pyridinium chloride, N-car BAMOIRUPIKORINIUMU chloride, N-hydroxy ethoxyethyl pyridinium chloride, N-hydroxy ethoxyethyl PIKORINIUMU chloride, N-ant roux pyridinium chloride, N-ant rupee KORINIUMU chloride, Although dodecylbenzyl 4-pico RINIUMU chloride, bird nethylbenzyl ammoniumchloride, N-Ben Jill (3, 5-RUCHIJINIUMU) chloride, N-lauryl (3, 5-RUCHIJINIUMU) chloride, etc. are mentioned, it is not limited to this example.

[0022] Furthermore, this invention can also use together the pickling catalyst for improving pickling speed again. As a pickling catalyst combined with the corrosion depressant of this invention, namely, sulfite salt, Thiosulfate salt, a sodium high draw ape fight, a calcium high draw ape fight, A sodium sulfide, an ammonium sulfide, sulfurous acid hydrogen ammonium, sodium hydrogen sulfite, It is at least one sort chosen from the compound which consists of RODAN ammonium. An organic sulfur compound Thioglycolic acid, thioglycolic acid ammonium, Sodium thioglycollate, thioglycolic acid-2-ethylhexyl, Thioglycolic acid METOKISHI butyl, TORIMECHI roll propane tris (thioglycolate), CHIOGURISE roll, thiacetic acid, CHIOJI glycol, 3, and 3-thiodipropionic acid, CHIOFENORU, BENJIRU mercaptan, thiobenzoic acid, thiosalicylic acid, 2-friend NOCHIO phenol, 2-MERUKAPUTO imidazoline, 2-MERUKAPUTO ethanol, Mercaptopropionic acid, beta-mercaptopropionic acid, and beta-mercaptopropionic acid-3-METOKISHI butyl, TORIMECHI roll propane tris (beta-CHIOPUROPINETO), beta-mercaptopropionic acid-2-ethylhexyl, 2-MERUKAPUTO benzothia ZORU, bird GURIKORUJI mercaptan, PENTA erythritol tetra-thioglycolate, 2, 4, 6-trimercapto s-triazine, PENTA erythritol tetrakis thioglycolate, 3, and 3-dithio dipropionic acid, 2 and 2-JICHIOJI ethanol, ethylene glycol dithioglycolate, Thiodiglycolic acid, CHIOASETO amide, a thiourea dioxide, isothiocyanic acid ARIRU, p-toluenesulfonic acid sodium, glyoxal pile sodium sulfite, Guanylthiouria, CHIO lactic acid, thiomalic acid, 2-MERUKAPUTO butyl acid, Thiocyanic acid Ben Jill, dimethyl sulfoxide, JIECHIRUCHIO carbamic acid sodium, p-toluene SURUHONHIDORAJIDO, methanesulfonic acid, butane sulfinic acid, Benzene sulfinic acid, toluene sulfinic acid, PIRIJINSURUFIIIN acid, Benzene sulfinic acid ammonium, toluene sulfinic acid ammonium, Benzene sulfinic acid ethyl, chlorination benzene SURUFINIRU, N-MECHIRU benzene

PIRUFINIRU amide, Butane sulfenyl chloride, chlorination benzenesulfenyl, PIRIJIN sulfenyl chloride, butane disulfo KISHIDO, benzene sulfo KISHIDO, PIRIJINSURUHOKISHIDO, butane disulfon, The compound which consists of the alkaline metal salt or amine salt of diphenylsulfone, JIPIRIJINSURUHON, benzene sulfinic acid, and/or toluene sulfinic acid is mentioned.

[0023] Moreover, this invention is the washing method of the metal characterized by washing a surface of metal by spraying said cleaning fluid constituent on a surface of metal, or immersing a surface of metal in this cleaning fluid constituent.

[0024] If this invention is followed, a surface of metal will be washed by immersing the bits of metal which should spray the cleaning fluid constituent having contained the corrosion depressant of this invention on the surface of metal which should be washed, or should be washed to this cleaning fluid constituent. It uses for steel mainly and is effective although not limited especially as a metal.

[0025] Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention more concretely, it is not limited to this example.

[0026] In addition, about the number measurement of pitting corrosion for evaluating the amount measurement of corrosion, and local corrosion, and degree-of-whiteness measurement, it carried out by the following method.

[0027] (1) The cleaning fluid solution containing 100g of the amount measurement chlorides of corrosion, the first iron ion 50g, and the second iron ion 1g (It is hereafter called acid cleaning fluid) After carrying out specified quantity addition of the corrosion depressant (polyamine compound shown in \*\* 3 or \*\* 4) at 1L and warming this liquid to 80 degrees C, what ground the hot-rolling steel plate (JISG3131) with the waterproof abrasive paper of No. 180 was immersed for 10 minutes. The amount of corrosion was calculated by the following formula.

[0028]

Equation 1]

$$[\text{食量 (mg/cm}^2\text{)}] = \frac{\{\text{浸漬前試験片重量 (mg)} - \text{浸漬後試験片重量 (mg)}\}}{\text{試験片表面積 (cm}^2\text{)}}$$

[0029] (2) After carrying out specified quantity addition of the corrosion depressant (polyamine compound shown by \*\* 3 or \*\* 4) at the number measurement pickling liquid 1L of pitting corrosion and warming this liquid to 80 degrees C, what ground the hot-rolling steel plate (JISG3131) with the waterproof abrasive paper of No. 180 was immersed for 10 minutes.

[0030] The number of the pitting corrosion of the shape of a perfect circle of 10 micrometers or more of direct fluorescent generated on the surface area [ two ] steel surface of 1cm was expanded by 100 times using the optical microscope, and the number was measured by viewing.

[0031] (3) Carry out specified quantity addition of the corrosion depressant (polyamine compound shown by \*\* 3 or \*\* 4) at degree-of-whiteness measurement pickling liquid 1L. After [ when the oxidization coat was attached ] warming this liquid to 80 degrees C, carrying out hot-rolling steel plate (JISG3131) immersion and removing iron oxide completely, the surface after flush dryness was measured by \*\* various \*\*\*\*.

[0032] It asked for the degree of whiteness by the following colors.

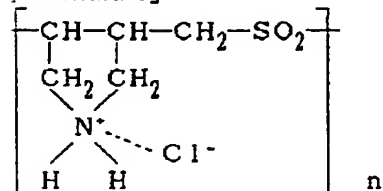
degree-of-whiteness =  $100 - [(100 - L) \cdot 2 + a^2 + b^2]^{1/2}$  — here — L — brightness and a — red — green hue and b show the color tone of yellow — blue.

[0033]

[Example 1] The polyamine compound shown by \*\* 5 as a corrosion depressant was used, 100mg added to the same cleaning fluid solution 1L as the above, and the amount of corrosion, the number of pitting corrosion, and the degree of whiteness were measured by the method shown above. A result is shown in Table 1.

[0034]

[Formula 5]



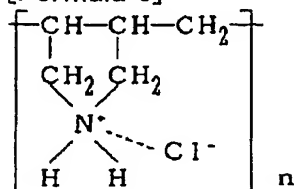
BEST AVAILABLE COPY

[0035]

[Example 2] The polyamine compound shown by \*\* 6 as a corrosion depressant was used, and the amount of corrosion, the number of pitting corrosion, and the degree of whiteness were measured by the same method as an example 1 except 100mg having added as an amount of addition. A result is shown in Table 1.

[0036]

[Formula 6]

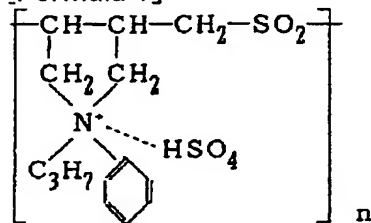


[0037]

[Example 3] The polyamine compound shown by \*\* 7 as a corrosion depressant was used, 50mg added to the same cleaning fluid solution 1L as the above, and the amount of corrosion, the number of pitting corrosion, and the degree of whiteness were measured by the method shown above. A result is shown in Table 1.

[0038]

[Formula 7]

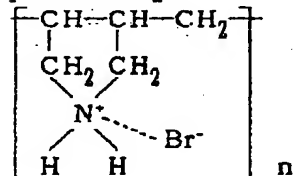


[0039]

[Example 4] The polyamine compound shown by \*\* 8 as a corrosion depressant was used, 100mg added to the same cleaning fluid solution 1L as the above, and the amount of corrosion, the number of pitting corrosion, and the degree of whiteness were measured by the method shown above. A result is shown in Table 1.

[0040]

[Formula 8]



[0041]

[Comparative Example(s)] The corrosion depressant was not added but others measured the amount of corrosion, the number of pitting corrosion, and the degree of whiteness by the same method as an example 1. A result is shown in Table 1.

[0042]

[Table 1]

	腐食量 (mg/cm <sup>2</sup> )	白色度	孔食の数 (個/cm <sup>2</sup> )	備 考
実施例 1	1.064	64.8	0	
実施例 2	1.178	63.1	1	
実施例 3	1.235	60.5	0	
実施例 4	1.005	65.7	0	
比較例	13.51	52.1	154	

BEST AVAILABLE COPY

[0043]

[Effect of the Invention] When acid washing of the metal is carried out with the cleaning fluid constituent which contains the corrosion depressant for pickling of the metal by this invention as mentioned above, metaled corrosion is controlled effectively, and there is also no local corrosion, the degree of whiteness after washing is also high, and the utility value on the industry is very large.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-96049

(P2000-96049A)

(43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 15/30		C 0 9 K 15/30	4 H 0 2 J
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 J 0 0 2
	81/06		4 K 0 5 3
C 2 3 F 11/04		C 2 3 F 11/04	4 K 0 6 2
	11/14		
		11/14	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-265272

(22) 出願日 平成10年9月18日(1998.9.18)

(71) 出願人 000213840

朝日化学工業株式会社

大阪市中央区北浜4丁目7番28号

(72) 発明者 佐々木 浩

大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号

朝日化学工業株式会社内

(72) 発明者 岡原 治男

大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号

朝日化学工業株式会社内

(74) 代理人 100075557

弁理士 西教 圭一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の酸洗浄用腐食抑制剤、それを含んだ洗浄液組成物およびこれを用いる金属の洗浄方法

(57) 【要約】

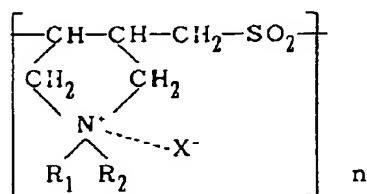
【課題】 金属の酸洗浄時における金属素地の腐食を効果的に抑制する腐食抑制剤、それを含有する洗浄液組成物、およびこれを用いる金属の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 化1および／または化2で示されるポリアミン化合物から成る金属の酸洗浄用腐食抑制剤、酸液1Lに対し前記腐食抑制剤を0.1～50000mg含有して成る洗浄液組成物および洗浄液組成物を金属表面に吹付け、または金属片を洗浄液組成物に浸漬する金属の洗浄方法。

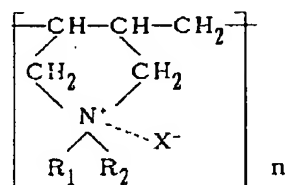
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1および／または化2で示されるポリアミン化合物から成ることを特徴とする金属の酸洗浄用腐食抑制剤。

## 【化1】



## 【化2】



R1およびR2は相互に同一または異なる基であって、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基およびドデシルベンジル基より成る群から選ばれる基であり、XはCl, Br, I, FまたはHSO<sub>4</sub>を示す。

【請求項2】 前記R1およびR2がともに水素であり、XがClであることを特徴とする請求項1記載の金属の酸洗浄用腐食抑制剤。

【請求項3】 酸液1Lに対し請求項1または2記載のポリアミン化合物を0.1～50000mg含有して成ることを特徴とする洗浄液組成物。

【請求項4】 請求項3記載の洗浄液組成物を金属表面に吹付けあるいは金属表面を該洗浄液組成物で浸漬することにより洗浄することを特徴とする金属の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属表面のスケールや錆を除去するために使用する酸洗浄液に添加する金属の酸洗浄用腐食抑制剤に関し、特に塩酸、硫酸、有機酸洗浄液に対して有効な腐食抑制剤、該腐食抑制剤を添加した酸洗浄液組成物さらには当該酸洗浄液組成物を用いた酸洗浄方法に関する。

【0002】さらに本発明は、鉄鋼生産工程における熱延鋼板の塩酸による連続酸洗浄プロセスに使用して有効な腐食抑制剤、それを含有する洗浄液組成物およびこれを用いる金属の洗浄方法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】従来、金属に付着している錆や熱間圧延時に金属表面に生成するスケールなどの酸化物皮膜を除去するために、あるいはまた熱交換器や製紙用蒸解釜に生成したスケールを除去するために、塩酸、硫酸などの無機酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸またはエチレ

ンジアミン四酢酸などのキレート剤が使用されている。

【0004】しかし、洗浄液単独では錆や熱延スケール、カルシウムスケールなどの除去のみならず金属素地の腐食も生じるため腐食抑制剤を併用する必要がある。

【0005】この目的のために種々の腐食抑制剤が使用されており、ジエチル尿素やジブチルチオ尿素などのチオ尿素誘導体やベンゾチアゾールといった有機硫黄化合物や、第1級、第2級、第3級アミンなどが公知である。また、特開昭61-37988は、第4級アンモニウム塩を含んだ添加剤を開示している。

【0006】一方、鉄鋼生産工程における鋼板の連続酸洗浄プロセスにおいては酸洗浄液として塩酸を使用するのが一般的であり、かかるプロセスにおいては鋼板の腐食は少なく酸洗浄速度は大きくという要求があり、鋼板地肌の色調が黒くなるなどの美観の低下を起こさないことが要求されている。したがってプロセス合理化および鋼板地肌の美観の観点からより適した酸洗浄液に添加する腐食抑制剤が求められている。

## 【0007】

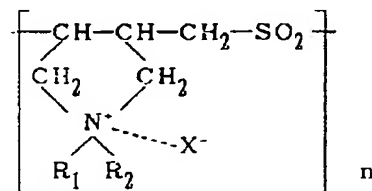
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題に鑑みてなされたものであり、特に鋼板の酸洗浄プロセスにおいて酸洗浄速度を向上するとともに、鋼板素地の腐食を効果的に抑制し、かつ素地の美観を損なわない腐食抑制剤、それを含有する洗浄液組成物およびそれを用いた金属の洗浄方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、化3および／または化4で示されるポリアミン化合物から成ることを特徴とする金属の酸洗浄用腐食抑制剤。

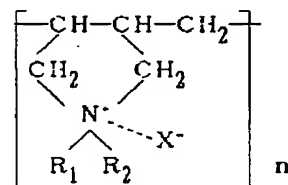
## 【0009】

## 【化3】



## 【0010】

## 【化4】



【0011】R1およびR2は相互に同一または異なる基であって、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基およびドデシルベンジル基より成る群から選ばれる基であり、XはCl, Br, I, FまたはHSO<sub>4</sub>を示す。

【0012】本発明に従う金属の酸洗浄用腐食抑制剤は、化3および/または化4で示されるポリアミン化合物である。本発明の腐食抑制剤の腐食抑制機構はまだ十分に解明されていないが、洗浄液中で金属素地表面に形成されるアノードおよびカソードの両方の部位に吸着し、金属素地表面全体に均一に保護膜を形成することによるものと考えられる。

【0013】また本発明は、前記R1およびR2がともに水素であり、XがC1であることを特徴とする。

【0014】本発明に従えば、R1およびR2がともに水素であり、XがC1である。このものは腐食抑制効果が特に優れていて好ましい。

【0015】また本発明は、酸液1Lに対し請求項1または2記載のポリアミン化合物を0.1~50000mg含有して成ることを特徴とする洗浄液組成物である。

【0016】本発明に従えば、化3および/または化4で示されるポリアミン化合物を無機酸、有機酸またはキレート剤の水溶液1Lに対して0.1~50000mg、好ましくは1~1000mg添加することによって金属素地の腐食を効果的に抑制し、洗浄することができる。

【0017】対象となる無機酸としては塩酸、硫酸、リン酸、スルファミン酸、フッ酸または硝酸の1種以上であり、有機酸としては蟻酸、酢酸、蔞酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシ酢酸またはグルコン酸の1種以上であり、キレート剤としてはエチレンジアミン四酢酸（アルカリ金属塩、アンモニウム塩を含む）などを挙げることができる。

【0018】腐食抑制剤の添加量が洗浄液1Lに対して、0.1mg以下では腐食抑制効果がなく、また50000mg（50g）以上加えても腐食抑制効果が増加しない。

【0019】本発明の腐食抑制剤は、使用に際して酸洗浄液に添加してもよく、また予め酸洗浄液に添加して洗浄液組成物とし、そのまま、またはこれを水で希釈して用いる。さらに洗浄液との混合を良くするため界面活性剤や溶剤を使用してもよく、このために用いられる界面活性剤や溶剤は予め本発明の腐食抑制剤と混合しておいてもよく、別々に洗浄剤に添加してもよい。

【0020】また、本発明の腐食抑制剤は他の腐食抑制剤と併用してもよく、これら他の腐食抑制剤は予め本発明の腐食抑制剤と混合しておいてもよく、別々に洗浄剤に添加してもよい。

【0021】併用する他の腐食抑制剤の具体例としては、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンテトラミン、2-プロピル-1-オール、1-ヘキシン-3-オール、4-エチル-1-オクチン-3-オール、1-ブチンジオール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、2,5-ジ

メチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、チオ尿素、チオセミカルバジド、フェニルチオ尿素、トリルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、メチルイソチオ尿素、ベンジルイソチオ尿素、ジイソプロピルチオ尿素、エチレンチオ尿素、メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、3-(2-ベンゾチアジルチオ)プロピオン酸、(2-ベンゾチアジルチオ)酢酸、2-メルカプトイミダゾリンエチレンチオ尿素、イソブチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、メルカプトベンゾチアジルスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジベンジルスルフォキシド、1-ヒドロキシ-1-エチル-2-ステアリルイミダゾリウムエトサルフェート、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムクロライド、2-ウンデシル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウム塩、2-アビエチル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウム塩、1,8-ビス(1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウム塩)2,2'-オクタン、2-ウンデシルグリオキサリジウムエチルサルフェート、アルキルピリジニウムクロライド、アルキルピコリニウムクロライド、アルキルピロリニウムクロライド、アルキルピリジニウムアイオダイド、アルキルピコリニウムアイオダイド、N-(p-クロロベンジル)-ピリジニウムクロライド、N-(p-クロロベンジル)-ピコリニウムクロライド、ラウリルキノリニウムクロライド、アルキルイソキノリニウムクロライド、アルキルイソキノリニウムブロマイド、ベンジルピリジニウムクロライド、N-ヒドロキシエチル-ピコリニウムクロライド、ベンジルピコリニウムクロライド、N-ヒドロキシエチル-ピリジニウムクロライド、N-ヒドロキシエチル-ピコリニウムクロライド、N-(p-ラウリルベンジル)-ピリジニウムクロライド、N-(p-ラウリルベンジル)-ピコリニウムクロライド、N-カルボキシメチルピリジニウムクロライド、N-カルボキシメチルピコリニウムクロライド、N-カーバモイルエチル-ピリジニウムクロライド、N-カーバモイルピコリニウムクロライド、N-ヒドロキシエトキシエチル-ピリジニウムクロライド、N-ヒドロキシエトキシエチル-ピコリニウムクロライド、N-アリル-ピリジニウムクロライド、N-アリル-ピコリニウムクロライド、ドデシルベンジルアンモニウムクロライド、N-ベンジル(3,5-ルチジニウム)クロライド、N-ラウリル(3,5-ルチジニウム)クロライド、などが挙げられるが本具体例



に限定されるものではない。

【0022】さらにまた本発明は酸洗速度を向上するための酸洗促進剤を併用することもできる。すなわち、本発明の腐食抑制剤と組合わせる酸洗促進剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ナトリウムハイドロサルファイト、カルシウムハイドロサルファイト、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム、亜硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、ロダンアンモニウムから成る化合物から選ばれた少なくとも1種であり、有機硫黄化合物がチオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、チオグリセロール、チオ酢酸、チोजグリコール、3, 3-チオジプロピオン酸、チオフェノール、ベンジルメルカプタン、チオ安息香酸、チオサリチル酸、2-アミノチオフェノール、2-メルカプトイミダゾリン、2-メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸、β-メルカプトプロピオン酸、β-メルカプトプロピオン酸-3-メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピネート)、β-メルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシル、2-メルカプトベンゾチアゾール、トリグリコールジメルカプタン、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、3, 3-ジチオジプロピオン酸、2, 2-ジチオジエタノール、エチレングリコールジチオグリコレート、チोजグリコール酸、チオアセトアミド、二酸化チオ尿素、イソチオシアン酸アリル、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、グリオキザール重亜硫酸ナトリウム、グアニルチオ尿素、チオ乳酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトブチル酸、チオシアン酸ベンジル、ジメチルスルホキシド、ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム、p-トルエンスルホンヒドラジド、メタンスルホン酸、ブタンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ピリジンスルフィイン酸、ベンゼンスル

フィン酸アンモニウム、トルエンスルフィン酸アンモニウム、ベンゼンスルフィン酸エチル、塩化ベンゼンスルフィニル、N-メチルベンゼンスルフィニルアミド、ブタンスルフェニルクロライド、塩化ベンゼンスルフェニル、ピリジンスルフェニルクロライド、ブタンジスルホキシド、ベンゼンスルホキシド、ピリジンスルホキシド、ブタンジスルホン、ジフェニルスルホン、ジピリジンスルホン、ベンゼンスルフィン酸および/またはトルエンスルフィン酸のアルカリ金属塩またはアミン塩から成る化合物が挙げられる。

【0023】また本発明は、前記洗浄液組成物を金属表面に吹付けあるいは金属表面を該洗浄液組成物に浸漬することによって金属表面を洗浄することを特徴とする金属の洗浄方法である。

【0024】本発明に従えば、本発明の腐食抑制剤を含んだ洗浄液組成物は、洗浄すべき金属表面に吹付け、またはこの洗浄液組成物に洗浄すべき金属片を浸漬することによって金属表面が洗浄される。金属としては特に限定されないが、主として鉄鋼に用いて有効である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例によって、より具体的に説明するが、本実施例に限定されるものではない。

【0026】なお、腐食量測定、局部腐食を評価するための孔食数測定、白色度測定については下記の方法により行った。

【0027】(1) 腐食量測定

塩酸100gと第一鉄イオン50gおよび第二鉄イオン1gとを含む洗浄液水溶液(以下、酸洗浄液という)1Lに腐食抑制剤(化3または化4に示すポリアミン化合物)を所定量添加し、この液を80℃まで加温した後、熱間圧延鋼板(JISG3131)を180番の耐水研磨紙で研磨したものを10分間浸漬した。腐食量は下記の式により計算した。

【0028】

【数1】

$$\text{腐食量 (mg/cm}^2\text{)} = \frac{\{\text{浸漬前試験片重量 (mg)} - \text{浸漬後試験片重量 (mg)}\}}{\text{試験片表面積 (cm}^2\text{)}}$$

【0029】(2) 孔食数測定

酸洗液1Lに腐食抑制剤(化3または化4で示されるポリアミン化合物)を所定量添加し、この液を80℃まで加温した後、熱間圧延鋼板(JISG3131)を180番の耐水研磨紙で研磨したものを10分間浸漬した。

【0030】表面積1cm<sup>2</sup>の鉄鋼表面に発生した直系10μm以上の真円状の孔食の数を光学顕微鏡を使用して100倍に拡大し、目視によってその数を計測した。

【0031】(3) 白色度測定

酸洗液1Lに腐食抑制剤(化3または化4で示されるポリアミン化合物)を所定量添加し、この液を80℃まで

加温した後、酸化皮膜の付いた熱間圧延鋼板(JISG3131)を浸漬し、酸化鉄が完全に除去された後、水洗乾燥後の表面を測色色差計により測定した。

【0032】白色度は以下の色により求めた。

白色度 =  $100 - \{(100 - L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$   
ここで、Lは明度、aは赤～緑の色相、bは黄～青の色調を示す。

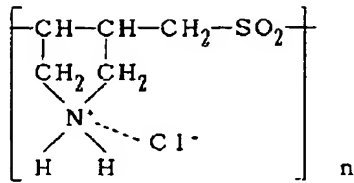
【0033】

【実施例1】腐食抑制剤として化5で示されるポリアミン化合物を使用し、上記と同様の洗浄液水溶液1Lに対し100mg添加し、上記に示す方法で腐食量、孔食

数、白色度を測定した。結果を表1に示す。

【0034】

【化5】

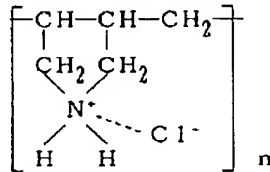


【0035】

【実施例2】腐食抑制剤として化6で示されるポリアミン化合物を使用し、添加量として100mg添加した以外は実施例1と同様の方法で腐食量、孔食数、白色度を測定した。結果を表1に示す。

【0036】

【化6】

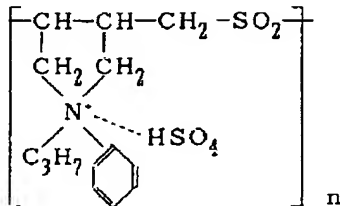


【0037】

【実施例3】腐食抑制剤として化7で示されるポリアミン化合物を使用し、上記と同様の洗浄液水溶液1Lに対し50mg添加し、上記に示す方法で腐食量、孔食数、白色度を測定した。結果を表1に示す。

【0038】

【化7】

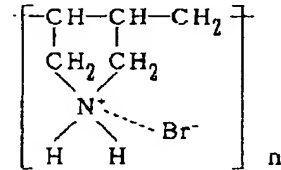


【0039】

【実施例4】腐食抑制剤として化8で示されるポリアミン化合物を使用し、上記と同様の洗浄液水溶液1Lに対し100mg添加し、上記に示す方法で腐食量、孔食数、白色度を測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【化8】



【0041】

【比較例】腐食抑制剤は添加せず、その他は実施例1と同様な方法で腐食量、孔食数、白色度を測定した。結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

	腐食量 (mg/cm <sup>2</sup> )	白色度	孔食の数 (個/cm <sup>2</sup> )	備 考
実施例1	1.064	64.8	0	
実施例2	1.178	63.1	1	
実施例3	1.235	60.5	0	
実施例4	1.005	65.7	0	
比較例	13.51	52.1	154	

【0043】

【発明の効果】以上のように本発明による金属の酸洗用腐食抑制剤を含む洗浄液組成物によって金属を酸洗浄すると、金属の腐食が有効に抑制され、また局部腐食もなく、洗浄後の白色度も高く、その工業上の利用価値はきわめて大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C23F 11/16

11/173

C23G 1/06

識別記号

F I

C23F 11/16

11/173

C23G 1/06

(参考)

Fターム(参考) 4H025 AA12 AA22 AA32 AA43 AA45  
AA54 AA56 AC05  
4J002 CM011 DD016 DE027 DF026  
DG036 DH026 EF036 EF066  
EN116 FD200 GD00 HA04  
4K053 PA02 PA12 QA01 RA15 RA16  
RA17 RA19 RA25 RA33 RA45  
RA46 RA47 RA51 RA52 RA55  
RA63 SA02 SA06 TA16  
4K062 AA03 BA08 BB06 BB07 BB12  
BB21 CA05 DA05 FA12 GA01